

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-32835

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)2月13日

B 32 B 15/08
B 21 D 22/20
B 29 C 63/34
B 32 B 15/08
C 23 C 2/02
C 25 D 5/26

104

E

B

F

C

A

7148-4F
9043-4E
9043-4E
7729-4F
7148-4F
7139-4K
7139-4K
6813-4K
7325-4K

審査請求 有 発明の数 1 (全14頁)

⑮ 発明の名称 絞りしごき罐

⑯ 特 願 平1-291238

⑰ 出 願 昭59(1984)2月14日

⑱ 特 願 昭59-24402の分割

⑲ 発 明 者 岡 村 高 明 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台242
⑲ 発 明 者 今 津 勝 宏 神奈川県横浜市戸塚区和泉町6205-1
⑲ 発 明 者 小 林 誠 七 神奈川県横浜市戸塚区犬山町52-8
⑲ 出 願 人 東洋製罐株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号
⑲ 代 理 人 弁理士 鈴木 郁男

明 細 書

1. 発明の名称

絞りしごき罐

2. 特許請求の範囲

(1) 被覆鋼板から成る絞りしごき罐において、内側最表面に配向された熱可塑性ポリエステル樹脂の被覆層と、該被覆層の下に密着下地としてクロム酸処理、リン酸処理、クロム酸/リン酸処理或いは電解クロム酸処理で形成された無機酸化物層と、外側表面に展延性金属のメッキ層とを備え、該メッキ層は絞りしごき前の状態で0.7～1.5g/m²のすず層或いは1.8～2.0g/m²のニッケルまたはアルミニウム層のいずれか一種または二種以上から成り、且つ下記式

$$R_1 = \frac{t_0 - t_1}{t_0} \times 100$$

式中、 t_0 は罐底部被覆鋼板の厚みを表わし、 t_1 は罐側壁部被覆鋼板の厚みを表わす、

で定義される総しごき率(R_1)が30～85%となるように薄肉化してなることを特徴とする絞りしごき罐。

(2) ポリエステル樹脂の一部を熱溶融して鋼板に被覆してなる被覆鋼板を用いてなる特許請求の範囲第1項記載の絞りしごき罐。

(3) 無機酸化物の下層にすず層、ニッケル層のいずれか一種あるいは二種のメッキ層を有する被覆鋼板を用いてなる特許請求の範囲第1項～第2項のいずれか記載の絞りしごき罐。

(4) ポリエステル樹脂がエチレンテレフタレート単位が主体である被覆鋼板を用いて、40℃～100℃の適性延伸温度で絞りしごき加工を行って得た特許請求の範囲第1項～第3項のいずれか記載の絞りしごき罐。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、内面樹脂被覆絞りしごき罐に関するもので、より詳細には、絞りしごき加工性に際立って優れた特性を有する被覆鋼板よりなり、樹

脂被膜の密着性、耐腐食性、及び外観特性に優れた内面樹脂被覆絞りしごき罐に関する。

(従来技術及びその問題点)

従来、ポリブチレンテレフタレート等の熱可塑性ポリエステルフィルムを鋼板等の金属素材に熱接着させ、この被覆金属構造物を絞り加工或いは絞りしごき加工等に付して、容器蓋や容器とすることは既に知られている。

しかしながら、公知の方法で製造される絞り容器は、絞り比が1.5程度の皿状乃至カップ状の浅絞り容器であり、またしごき加工容器と言われるものでも、しごき率が20%程度の加工の程度の極めて低いものであり、現在ビール罐や炭酸飲料罐に使用されるような罐高さが100乃至230mmでしごき率が50%以上の高しごき率の絞りしごき罐を製造するのに適用することは到底困難であった。

更に、このようなフィルム被覆鋼板を絞り成形乃至は絞りしごき成形して成る容器においては、フィルム層と鋼板との密着性が経時により著

しく低下し、両者の界面で容易に剥離が生じるようになる。この傾向は、絞りしごき加工の程度が大きくなるにつれて一層顕著に表われることになる。

(発明の目的)

従って、本発明の目的は、絞れしごきに対する加工性が顕著に優れているため、内面に樹脂被膜を備えたままの状態、高いしごき率を深絞り加工が可能な罐用被覆鋼板からなり、そのため樹脂被膜の密着性、耐腐食性及び外観性及び経済性に優れた絞りしごき罐を提供するにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明によれば、被覆鋼板から成る絞りしごき罐において、内側最表面に配向された熱可塑性ポリエステル樹脂の被覆層と、該被覆層の下に密着下地としてクロム酸処理、リン酸処理、クロム酸/リン酸処理或いは電解クロム酸処理で形成された無機酸化物層と、外側表面に展延性金属のメッキ層とを備え、該メッキ層は絞りしごき前の状態で $0.7 \sim 1.5 \text{ g/cm}^2$ のすず層或いは $1.8 \sim 2.0 \text{ g/cm}^2$

のニッケルまたはアルミニウム層のいずれか一種または二種以上から成り、且つ下記式

$$R_1 = \frac{t_0 - t_1}{t_0} \times 100$$

式中、 t_0 は罐底部被覆鋼板の厚みを表わし、

t_1 は罐側壁被覆鋼板の厚みを表わす、

で定義される総しごき率(R_1)が30~85%となるように薄肉化してなることを特徴とする絞りしごき罐が提供される。

(作用)

本発明を、添付図面に示す具体例に基づき以下に詳細に説明する。

本発明の絞りしごき罐に用いる被覆鋼板を示す第1図において、この被覆鋼板1は、鋼板2と配向性、即ち延伸により分子配向可能な熱可塑性ポリエステル樹脂層3とから成っている。

この鋼板2は、鋼基質4と、該基質4の罐外面となるべき側に設けられた展延性金属のメッキ

層5と、罐内面となるべき側に設けられた無機酸化物皮膜層6とから成る非対称の表面処理構造となっており、この無機酸化物皮膜層6を密着下地として、その上に配向性ポリエステル樹脂層3が設けられていることが、本発明の絞りしごき罐に用いられる被覆鋼板の顕著な特徴である。

即ち、本発明においては、被覆鋼板1のしごきダイスと係合されるべき面を、展延性に優れた金属のメッキ層5とすることにより、しごき加工に際して優れた潤滑効果が達成され、高いしごき率でのしごき加工が可能となる。しかも、鋼板2のメッキ層5と反対側の面を、被膜の密着下地となる無機酸化物皮膜層6とし、この上に配向性樹脂層3を設けたことにより、この配向性樹脂層3の鋼板への密着性が、しごき加工後は勿論のこと、加工後の罐胴を経時させた場合にも極めて強固なものとなる。

本発明においては、樹脂被覆材として配向性が良好な熱可塑性ポリエステル樹脂を用いることも重要であり、しごき工程で樹脂層3に分子配向を

与えることにより、鋼板への経時密着性が顕著に向上すると共に、耐腐食性も顕著に向上するようになる。

鋼基質4としては、冷間圧延鋼板が使用され、その厚みは、罐の大きさや、しごき加工の程度によっても相違するが、一般的に0.1乃至0.5mm、特に0.2乃至0.45mmの厚みを有するものがよい。

メッキ層5としては、任意の展延性金属、例えば、ニッケル、亜鉛、アルミニウム、砲金、真ちゅう等を挙げることができるが、有効性及び経済性などを総合的に考えると、ニッケル、アルミニウムが好ましく、これらの金属或いはこれ等を主体とする金属からなり以下のメッキ量を有するものがよい。

- (1) すず：0.7～15g/m²
- (2) ニッケルまたはアルミニウム：1.8～20g/m²

更に、上記メッキ層がすずの場合は、ポリエチレンテレフタレートのように、すずの融点より高い融点を有するフィルムを接着剤を用いずに熱接着により鋼板に被覆する場合においては、被

覆ることが好ましい。なお、ここで言う金属クロム換算による値とは、一般的に行われている方法によるもので、はじめに蛍光X線により試料のクロム・カウントを計り、次に試料を100℃の7.5NのNaOH溶液中に5分間浸漬して、クロム水和酸化物を除去して、ふたたびクロム・カウントを計り、両者の差から検量線によって求めたクロム量である。

また、この無機酸化物皮膜層6は、鋼基質4の上に直接形成されていてもよく、また、第2図に示すように、鋼基質4の上に形成された金属メッキ層7を介して設けられていてもよい。

第2図に示されている具体例において、金属メッキ層7は種々の金属であることができる。例えば、電解クロム酸処理の場合には、金属クロム層7の上に、クロム水和酸化物層6が形成されることになる。また、金属メッキ層7は、被覆鋼板1の罐外面となるべき面に設けられた展延性金属メッキ層5と同種の金属から成るメッキ層であってよく、その上に化学処理により施された無

機酸化物層6が多すぎるとすずのロールへの付着、それにとまなう外観不良の問題などが生じること、また被覆後にすずメッキすることも工程が複雑になることから、すずのメッキ量は0.7～2.3g/m²であることが好ましい。

このメッキ層は、ノーリフロー板（マット板）のように熔融処理を受けていないすず等のメッキ層であってもよいし、またリフロー板（ブライト板）のように熔融処理を受けたすず等のメッキ層であってもよい。また、展延性金属上に印刷性改良などを目的として化成、或いは化学処理を行ってもよいが、しごき性が問題にならない範囲で行うべきである。

一方、密着下地となる無機酸化物皮膜層6とは、クロム酸処理、リン酸処理、クロム酸／リン酸処理、等による化学処理や、電解クロム酸処理等の化成処理で形成される酸化物皮膜層を言うが、絞りしごき加工後の密着性や耐食性、或いは経済性を考慮すると金属クロム換算による値でクロムとして6.5～150mg/m²のクロム水和酸化物であ

機酸化物層6が存在してもよい。勿論、第2図の態様において、内面側の金属メッキ層7は外面側のメッキ層5のみと同じであってもよいし、外面側メッキ層よりも薄い厚みであることができるが、高耐腐食性を要求される場合は有効性及び経済性を考慮するとクロム水和酸化物層の下層に40～700mg/m²の金属クロムがあることが好ましく、更に高耐食性を要求される場合は、更に金属クロム層の下層に、すず、或いはニッケル、或いはこれらを主体とする金属から成り、且つ以下のメッキ量を有する層があることが好ましい。

- (1) すず：0.15～0.6g/m²
- (2) ニッケル：0.3～1.5g/m²

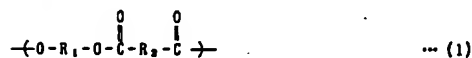
なお、ここで言うメッキ量はいずれも常法により得た値であるが、金属クロム量に関しては、先に示した方法によりクロム水和酸化物を除去してから、蛍光X線法によってクロム・カウントを計り、次に20%の熱硫酸溶液に浸漬して金属クロム層を除去してから鋼基質のクロム・カウントを

計り、金属クロム除去前とのクロム・カウント差より、検量線によって金属クロム量を求めたものである。

次に、配向性の熱可塑性ポリエステル樹脂層3は、第1図に示す通り、直接表面処理銅板2に対して熱接着されていることができる。また、第3図に示すように、配向性ポリエステル樹脂層3は、接着剤層8を介して表面処理銅板2に接着されていてもよい。

配向性熱可塑性ポリエステル樹脂層3としては、

一般式



或いは



式中 R_1 は炭素数2乃至6のアルキレン基、
 R_2 は炭素数2乃至24のアルキレン基又はア

10%以上の伸びを有することが望ましい。

第2は、金属腐食成分に対するバリアー性である。この腐食成分に対するバリアー性を数値で直接表示する尺度は未だないが、このバリアー性は、樹脂の水素結合の強さとも関連していると

思われる。本発明に用いる配向性樹脂は、一般に9.0以上、特に9.5以上の溶解度指数(Solubility Parameter S_p 値)を有することが望ましい。尚、この S_p は値とは凝集エネルギー密度(cal/c.c.)の1/2乗値として定義されるもので、水素結合の強さと密接に関連するものである。

第3に、これも金属素材の腐食性に関連するが、この樹脂は、ASTM D-570-63(23℃で24時間)で測定して、15%以下、特に10%以下の吸水率を示すべきである。即ち、樹脂層自体が高度に分子配向され、また金属素材に対する密着性が強固であっても、吸水率が上記範囲よりも大きい樹脂では、金属素材の腐食や、内容物中への金属溶出が生じるようになる。

第4に、この樹脂は、金属素材への接着性、特

リーレン基である、

で表わされる反復単位から成るポリエステル。

例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート/イソフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリエチレン/テトラメチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート/イソフタレート、ポリテトラメチレン/エチレンテレフタレート、ポリエチレン/テトラメチレンテレフタレート/イソフタレート、ポリエチレン/オキシベンゾエート、或いはこれらのブレンド物等が使用され得る。

これらの配向性熱可塑性ポリエステル樹脂は、所謂ブレンド物の形で使用し得るし、積層構成でも使用し得る。

配向性樹脂層3は、最終絞りしごき罐の内面保護層となるものであるから、一般に下記の性質を有していることが望ましい。その一つは、この樹脂層自体が苛酷なしごき加工を受けることから、大きな伸びを有することが望ましい。好適な樹脂はASTM D-882-61Tで測定して5%以上、特に

に熱接着性に関連して、カルボン酸、カルボン酸塩、カルボン酸無水物、カルボン酸エステル、カルボン酸アミド、ケトン、炭酸エステル、ユリア等に基づくカルボニル基($-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$)を主鎖或いは

側鎖に含有することが望ましい。樹脂層中のカルボニル基の濃度は、接着性の点で10meq(ミリイクイバレント)/100g樹脂以上、特に50meq/100g樹脂以上であることが望ましい。一方、このカルボニル基濃度が300meq/100g樹脂を超えると、樹脂自体の吸水率等が大きくなるため好ましくない。

第5にこの配向性熱可塑性樹脂は、成形が容易で、しかも罐に要求される耐熱性を有するように、70乃至300℃の融点乃至軟化点を有するべきであり、またフィルムを形成するに足る分子量を有するべきである。

これらの目的に特に望ましい配向性樹脂は、熱可塑性ポリエステル乃至はコポリエステル、特に

エチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステル類である。

配向性樹脂層の厚みも、しごき加工の程度によって相違するが、一般的に言って、5乃至300ミクロン、特に10乃至120ミクロンの厚みを有することが望ましい。

被覆金属材料を製造するために、鋼板2に対して配向性樹脂層3を接着させる。この接着は、配向性樹脂層自体が鋼板に対して熱接着性を有している場合には、その熱接着性を利用して行うことができ、また、両者の間に別個の接着剤層8を介在させて行うことができる。例えば、ポリエステル類の多くは、鋼板に対して優れた接着性を示すので、これをそのまま鋼板に熱接着する。また、直接の熱接着では十分な接着強度が得られない場合には、コポリエステルやブレンド等の熱接着性により優れた材料を接着剤として使用して熱接着を行う。用いる接着剤は熱可塑性のものに限定されず、例えばウレタン系接着剤、エポキシ系接着剤等の熱硬化タイプのものも使用できる。

フィルムを用いることができる。また、この配向性樹脂としては、配向による微結晶を有するもの、例えば、既に一軸延伸或いは二軸延伸で配向されたフィルムを用いることもできる。例えば、二軸延伸により配向されたポリエチレンテレフタレートフィルムを、この樹脂層として用いると、面内配向度が低下し、しごき方向への一軸配向がより大きく生じるようになる。

また、本発明においては、バリアー性能の観点から被覆材は樹脂のガラス転移温度が常温(35℃)以上のものが好ましく、さらには、バリアー性能、フレーバー、経済性などの観点からポリエチレンテレフタレート樹脂が好ましい。さらに該ポリエチレンテレフタレート樹脂フィルムと鋼板とからなる積層体は、経済性及び接着性などの観点から該ポリエチレンテレフタレート樹脂フィルムを該樹脂の一部あるいは全部を熱溶解して鋼板に被覆したものが好ましい。更に、経済性を特に要求される場合は、熱可塑性樹脂がポリエチレンテレフタレートのみからなり、且つ接着剤を用い

この絞りしごき罐に用いる被覆鋼板においては、配向性樹脂層が鋼板に強固に接着されていることが必要であり、一般的に言って、その接着強度は0.5 kg/cm²以上、特に1 kg/cm²以上であることが、高度のしごき加工を行う上で必要である。

該絞りしごき罐に用いる被覆鋼板を製造する上で、特に注意しなければならない点は、配向性樹脂層の延伸による分子配向を可能にするために、この製造工程における配向性樹脂の球晶の生成を可及的に抑制することである。即ち、この工程で配向性樹脂の球晶が過度に生じている場合には、しごき工程での樹脂層の延伸が困難になり、破断、剥離、クラック発生等のトラブルを生じるようになる。このために、例えば熱接着後の被覆素材は、急冷して、樹脂層が過冷却状態にあるようにするのがよい。また、樹脂層が結晶化温度を溶解-固化の段階で急速に通過するようにする。

本発明において、配向性樹脂層としてT-ダイ法で製造された、結晶化度が低く、未配向のフィ

ズ該樹脂の一部あるいは全部を熱溶解して鋼板に被覆したものが好ましい。

本発明によれば、このようにして製造された成形用の被覆鋼板1を、配向性樹脂層3の適性延伸温度において、ポンチとダイスとの間で絞りしごき加工に付する。この絞りしごき加工で、被覆鋼板はカップ状の無縫目筒体の形に絞り成形されると共に、側壁部が薄肉化されることによってしごき加工が行われる。本発明においては、この際樹脂層が適性延伸温度に保持されることにより、樹脂層に顕著な分子配向が与えられ、この分子配向により樹脂層の諸物性が顕著に向上すると共に、樹脂層の鋼板に対する密着性乃至接着性が顕著に向上し、更に罐としての耐腐食性も顕著に向上する。この密着性及び耐腐食性の向上は、顕著であり、例えばポリエチレンテレフタレートフィルムの場合、常温でのしごき成形では、1分程度の放置で、フィルムの剥離が既に発生するのに対して、本発明による成形では、内容物充填、長期の保存後にも、このような剥離は殆んど認められな

い。また耐食性に関しては特にフランジ巻締部などの加工耐食性に効果を発揮する。例えば、本発明において期待出来る被覆鋼板としてポリエチレンテレフタレート樹脂フィルムを接着剤を用いなくて該樹脂の一部あるいは全部を熱熔融して鋼板に被覆した被覆鋼板が挙げられるが、該被覆鋼板はX線回折や密度、あるいは染色後の樹脂層の断面観察等により、例えば第4-AあるいはA'図の構成を有していると考えられる。特に第4-A図に示すものは、経済性、バリエーション性の観点からも罐用素材として相当有望であるが、該被覆鋼板により3ピース罐を作ること考えた場合、印刷工程を考慮すると、例えば180℃の雰囲気中に数分間置かれることになる。その結果、無配向層9は配向していないがゆえに大きな球品を生じるようになる。従ってフランジ巻締部のような厳しい加工を受ける部分は、球品のある部分にクラックを生じ、結果として、その部分に腐食が集中すると言う欠点も有している。従って無配向層9が厳しい加工を受ける部分にあることは、あまり好

容器に必要な金属素材が確保されるように決定する。

次いで、第5-B図に示す絞り工程で、剪断された素材を絞りダイス11とポンチ12との間で絞り加工し、浅絞りされたカップ状成形物13に成形する。絞りダイス11とポンチ12とのクリアランスは、前述した被覆鋼板1の肉厚にほぼ等しいか、或いはこれより若干大きい。本発明の被覆鋼板を用いる場合、下記式

$$R_0 = \frac{D}{d}$$

式中Dは剪断した被覆鋼板の最小径であり、dはポンチ最小径である、

で定義される絞り比 R_0 は、金属素材の種類によってもかなり相違するが、実用的には一段では1.1乃至3.0、好適には1.2乃至2.8の範囲にあるのがよい。

次いで、第1段の絞り工程で得られたカップ状成形物13を、第5-C図に示す再絞り工程において、より小径の再絞りダイス14と再絞りポン

チ15との間で再絞り加工し、深絞りされたカップ状成形物16に成形する。勿論、この再絞り工程における絞り比、即ちカップ状成形物13の径と再絞りポンチ15の径との比も、絞り工程において前述した値の範囲内にあることが多くの場合必要である。再絞りポンチ15と再絞りダイス14との間のクリアランスは、被覆鋼板1の厚さと実質的に等しくして素材にしごき加わらないようにすることができ、或いは前記クリアランスを被覆鋼板1の厚さよりも小さくして素材に若干のしごき加わるようにすることもできる。この絞り加工或いは再絞り加工には、通常使用されている潤滑剤を用いることもできる。また再絞り加工で形成された絞り成形物を、3段目の絞り加工に賦してより深絞りされた成形物とすることもできる。

絞りしごき罐、即ち側面無縫目金属罐の加工の順序を説明するための添付図面第5-A図において、先ず、被覆鋼板1を、円板の形状に打抜く(第1工程-剪断)。この被覆鋼板1の大きさは、後述する絞り比やしごき率を考慮して、最終

ましくない。この無配向層9をなくすためには、第4-B或いはB'図に示したように被覆鋼板1を圧延して無配向層9を一軸あるいは一軸一面配向層9'に変化させることも考えられるが、工程が複雑になるなどの問題を有している。本発明のように、該被覆鋼板を用いて適性延伸温度で絞りしごき加工を行うと第4-C図に示したように側壁部においては二軸配向層10の場合では面内配向度は低下するが、依然二軸配向構造を維持しており、無配向層9は一軸あるいは一軸一面配向層9'に、また第4-C'図に示したように無配向層9は、同様に一軸あるいは一軸一面配向層に変化しており、目的とする絞りしごき罐が得られる。また、無配向層9の下層に、さらに有機樹脂層が存在しても、同様の効果がある。

第5-B図の絞り工程で得られたカップ状成形物13及び第5-C図で得られたカップ状成形物16をしごき加工に賦する。即ち、第5-D図において、しごきポンチ17の移動路に沿って、複

数個のしごきダイス18（図面では1個のみが示されている）が配置され、カップ状成形物13或いは16の側壁19がしごきポンチ17としごきダイス18との間でしごき加工される。しごきダイス18としごきポンチ17とのクリアランスは、被覆鋼板の肉厚よりも小であり、従ってカップ状成形物の側壁19はしごきダイス18との噛み合いにより延伸され薄肉化される。

この場合、下記式

$$R_1 = \frac{t_0 - t_1}{t_0} \times 100$$

式中、 t_0 は罐底部被覆鋼板の厚みであり、

t_1 は側壁部被覆鋼板の厚みである、

で定義される総しごき率（ R_1 ）は、金属材料の種類や、配向性樹脂被覆層の厚みによっても相違するが、一般的に言って一段のしごきで、10乃至50%、全体としてのしごきで30乃至85%の範囲にあるのが望ましい。

本発明においては、少なくともこのしごき工程、好適には絞り工程としごき工程との全部を、配向

り、その配向の程度は、しごき率と対応するものである。この分子配向の程度は、例えば、フィルム層がポリエチレンテレフタレートの場合は下記式

$$f_c = \frac{180 - H}{180} \times 100$$

式中、 H は該被膜をX線回折に付したときの罐円周方向及びポリエステル被膜表面に平行にX線を照射して得られる結晶面（100）干渉の環上回折強度曲線から求めた半価巾を表わす。

で定義される配向度（ f_c ）が25%以上となるようなものであることが望ましい。

（発明の効果）

本発明の内面被覆絞りしごき罐は被膜の密着性及び耐腐食性に優れ、したがって成形中乃至は成形後における罐の発錆が有効に防止され、更に成形後の罐に塗膜密着性向上のための後処理をほとんどしなく、或いは個々の罐の内部にスプレー塗装を行う煩しさが解消される等の極めて多くの利点

性樹脂フィルム層の適正延伸温度において行う。フィルムの適正延伸温度とは、個々の樹脂フィルムについて固有の温度であり、一般的に言って、樹脂の結晶化温度よりも低く且つガラス転移温度（ T_g ） $\pm 30^\circ\text{C}$ 以内の温度である。

この適正延伸温度は、例として、エチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステルの場合には、40乃至100 $^\circ\text{C}$ の範囲である。

既に指摘した如く、しごき加工の温度が適正な延伸温度よりも低い場合には、本発明の場合に比して、フィルム層自体に有効な分子配向を与えることが困難であると共に、鋼板との密着性や、耐腐食性も著しく劣るようになる。また、このしごき加工をフィルムの適正延伸温度よりも高い温度で行う場合にも、フィルム層自体に有効な分子配向を与えることが困難であり、かえって結晶化等により加工性が低下して、破断、剥離等のトラブルが生じることになる。

本発明において、フィルム層に付与される分子配向は、しごき方向における一軸分子配向であ

を有する。

実施例1

軟鋼板（板厚：0.32mm、テンパー：T-1）の片面（フィルム被覆面）の上層にクロム水和酸化物層（クロムとして28mg/m²）、下層に金属クロム層（157mg/m²）のメッキ層を有し、他の面（フィルム非被覆面）にすず層（1.5g/m²）、或いはニッケル層（4.3g/m²）、或いはアルミ層（2.5g/m²）の展延性金属のメッキ層を有した三種の鋼板を各々高周波加熱にて310 $^\circ\text{C}$ の板温まで加熱し、該加熱板に二軸延伸したポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ製、ルミラー（タイプS）、50 μm を被覆し、すぐさま水浸漬により急冷することにより第6-A、B、C図に示す被覆鋼板を得た。該被覆鋼板を罐内面がフィルム被覆面になるようにして下記の成形条件にて絞りしごき加工を行った。その結果、表-1に示すように、被膜密着性の良好な絞りしごき罐が得られた。

(成形条件)

1. 延伸温度 (成形直前の樹脂温度) : 65℃
2. ブランク径 : 125mm
3. 絞り条件 : 1st絞り比 : 1.75、2nd絞り比 : 1.35
4. しごきポンチ径 : 52.65mm
5. 総しごき率 : 88%

実施例 2

被覆鋼板の片面 (フィルム非被覆面) をすず層またはニッケル層のメッキ量を変化 (すず : $0.8 \sim 14.2 \text{ g/m}^2$ 、ニッケル : $2 \sim 18.3 \text{ g/m}^2$) をさせたものである他は実施例 1 と同様の被覆鋼板、成形条件にて絞りしごき加工を行った。その結果いずれも表-2 に示すように、連続的に被膜密着性の良好な絞りしごき罐が得られた。

実施例 3

実施例 1 と同じ軟鋼板の片面 (フィルム被覆面) に、最上層に各々 3 水準のクロム水和酸化物層 (クロムとして 8、或いは 30、或いは 142 mg/m^2) を有し、その下層に金属クロム層 (150

mg/m^2) のメッキ層、或いは単一金属クロム層 (157 mg/m^2) を有した 2 種の鋼板及び同じく実施例 1 と同じ軟鋼板を用い、両面にすず層 (1.5 g/m^2)、或いはニッケル層 (4.3 g/m^2)、或いはアルミ層 (2.5 g/m^2) を有した 3 種の鋼板、合計 5 種類の鋼板を用いて、各々実施例 1 と同様にして第 6-D、E、F、G、H に示す被覆鋼板を得た。該被覆鋼板を実施例 1 と同様にして絞りしごき加工を行った。その結果、表-1 の比較 1~5 に示すようにいずれも罐の成形が不可能であったり、被膜密着性が劣った。

比較例 2

被覆鋼板の片面 (フィルム非被覆面) がすず層 (0.57 g/m^2 、或いは 18.3 g/m^2)、或いはニッケル層 (1.6 g/m^2 、或いは 21.6 g/m^2) である他は実施例 2 と同様の被覆鋼板、成形条件にて絞りしごき加工を行った。その結果、表-2 に示すように、いずれも罐の成形が不可能であったり、連続生産性が著しく劣っていた。

mg/m^2)、さらにその下層にすず層 (0.5 g/m^2) を有しており、他の面 (フィルム非被覆面) がすず層 (1.8 g/m^2) を有している 3 種の鋼板を用いて、実施例 1 と同様の被覆鋼板、成形条件にて絞りしごき加工を行い絞りしごき罐を得た。該絞りしごき罐を下記の条件にて保存試験を行った。その結果、表-3 に示すように良好な結果が得られた。

(保存試験条件)

絞りしごき罐を脱脂・洗滌後 180°C で 5 分間乾燥し、フランジ加工後、合成炭酸飲料 (登録商標 : スプライト) を罐高の 9 割の高さまで充填し、エポキシフェノール系塗料を乾燥厚みで $10 \mu\text{m}$ 塗装焼付したアルミ蓋を巻締め、蓋面を下にして 50°C の雰囲気中に 2 ヶ月放置する。

比較例 1

実施例 1 と同じ軟鋼板を用い、片面 (フィルム被覆面) が実施例 1 と同様のメッキ層を有し、他の面 (フィルム非被覆面) が、上層にクロム水和酸化物層 (クロムとして 28 mg/m^2)、下層に金

比較例 3

クロム水和酸化物層がクロムとして 5 mg/m^2 或いは 162 mg/m^2 である他は実施例 3 と同様の被覆鋼板、成形条件にて絞りしごき罐を得た。該絞りしごき罐を実施例 3 と同様にして保存試験を行った結果、いずれも満足すべき結果は得られなかった。

表-1

		鋼 板 の 構 成		絞りしごき加工試験結果
		罐内面のメッキ層	罐外面のメッキ層	
実施例1	本発明1	クロム水和酸化物/金属クロム	す ず	被膜密着性の良好な絞りしごき罐が得られた。
	〃 2	クロム水和酸化物/金属クロム	ニッケル	〃
	〃 3	クロム水和酸化物/金属クロム	アルミ	〃
比較例1	比較1	クロム水和酸化物/金属クロム	クロム水和酸化物/金属クロム	絞り工程にて罐が切断した。
	〃 2	クロム水和酸化物/金属クロム	金属クロム	〃
	〃 3	す ず	す ず	側壁部に被膜の大幅な剥離が認められる。
	〃 4	ニッケル	ニッケル	〃
	〃 5	アルミ	アルミ	〃

表-2

		展 延 性 金 属		絞りしごき加工試験結果
		種 類	メッキ量 (g/m ²)	
実施例2	本発明4	す ず	0.8	連続的 (1万罐) に被膜密着性の良好な絞りしごき罐が得られた。
	〃 5	〃	2.2	〃
	〃 6	〃	9.6	〃
	〃 7	〃	14.2	〃
	〃 8	ニッケル	2.0	〃
	〃 9	〃	12.6	〃
	〃 10	〃	18.3	〃
比較例2	比較6	す ず	0.57	しごき工程にて罐が切断した。
	〃 7	〃	16.3	すずのダイスへの付着が激しく、連続的には4千罐が限度であった。
	〃 8	ニッケル	1.6	しごき工程にて罐が切断した。
	〃 9	〃	21.6	ニッケルのダイスへの付着が激しく、連続的には2千罐が限度であった。

表-3

		クロム水和酸化物量 (mg/m ²)	絞りしごき罐の評価(評価数:各々100ヶ)				
			保存試験前		保存試験後		
			被膜密着性	クラック発生	被膜密着性	液漏れ	フレーバー
実施例3	本発明11	8	良好	0 罐	良好	0 罐	良好
	" 12	30	"	"	"	"	"
	" 13	142	"	"	"	"	"
比較例3	比較10	5	巻締部のみ 一部剥離	"	側壁部全面 剥離	25 罐	不良
	" 11	162	良	2 罐	巻締部のみ 一部剥離	18 罐	"

(注) クラック発生はフランジ部の状態を肉眼観察により評価した。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の絞りしごき罐用被覆鋼板の一例の構成断面図、

第2図及び第3図は、本発明の該被覆鋼板の他の二例を示す構成断面図、

第4-A図及び第4-A'図は加工前のポリエチレンテレフタレート被覆鋼板の断面図、

第4-B図及び第4-B'図は夫々第4-A図及び第4-A'図の被覆鋼板を圧延処理したものの断面図、

第4-C図及び第4-C'図は夫々第4-A図及び第4-A'図の被覆鋼板を罐胴に絞りしごき加工したものの断面図、

第5-A図は剪断工程の説明図、

第5-B図は絞り工程の説明図、

第5-C図は再絞り工程の説明図、

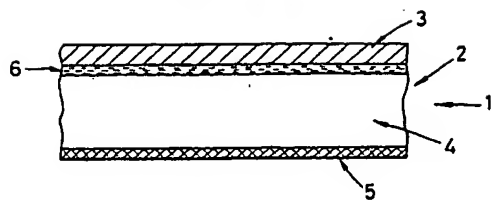
第5-D図はしごき工程の説明図、

第6-A図、第6-B及び第6-C図は夫々実施例1における本発明1、本発明2及び本発明3の絞りしごき罐用被覆鋼板の構成断面図、

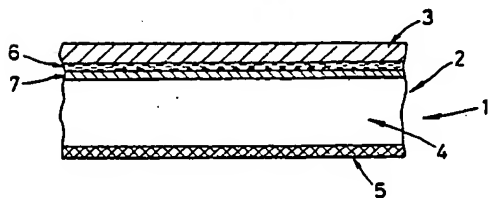
第6-D図、第6-E図、第6-F図、第6-G図及び第6-H図は、比較例1における比較1、比較2、比較3、比較4及び比較5の被覆鋼板の構成断面図である。

参照数字はそれぞれ、1は絞りしごき罐用被覆鋼板、2は鋼板、3は熱可塑性樹脂層、4は鋼基質、5は展延性金属のメッキ層、6は無機酸化物皮膜層、7は金属メッキ層、8は接着剤層、9は無配向層、9'は一軸或いは一軸一面配向層、10は二軸配向層、11は絞りダイス、12はポンチ、13はカップ状成形物、14は再絞りダイス、15は再絞りポンチ、16はカップ状成形物、17はしごきポンチ、18はしごきダイス、19は側壁部、20はポリエチレンテレフタレート樹脂層、21はクロム水和酸化物層、22は金属クロム層、23は軟鋼板、24はすず層、25はニッケル層、26はアルミ層を示す。

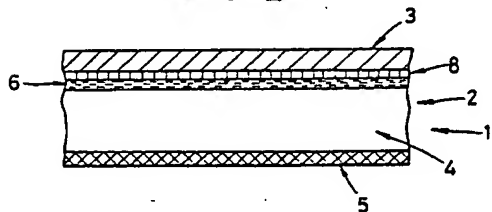
第 1 図



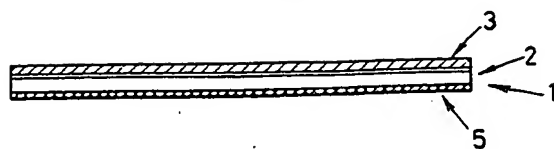
第 2 図



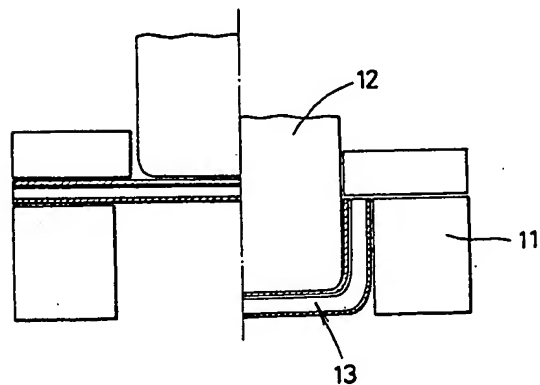
第 3 図



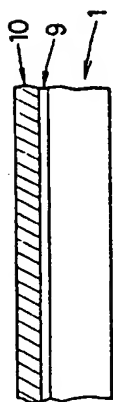
第 5-A 図



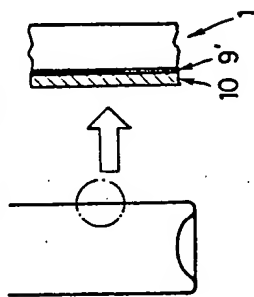
第 5-B 図



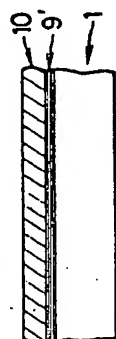
第 4-A 図



第 4-C 図



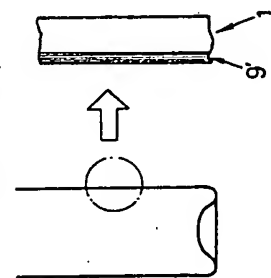
第 4-B 図



第 4-A' 図

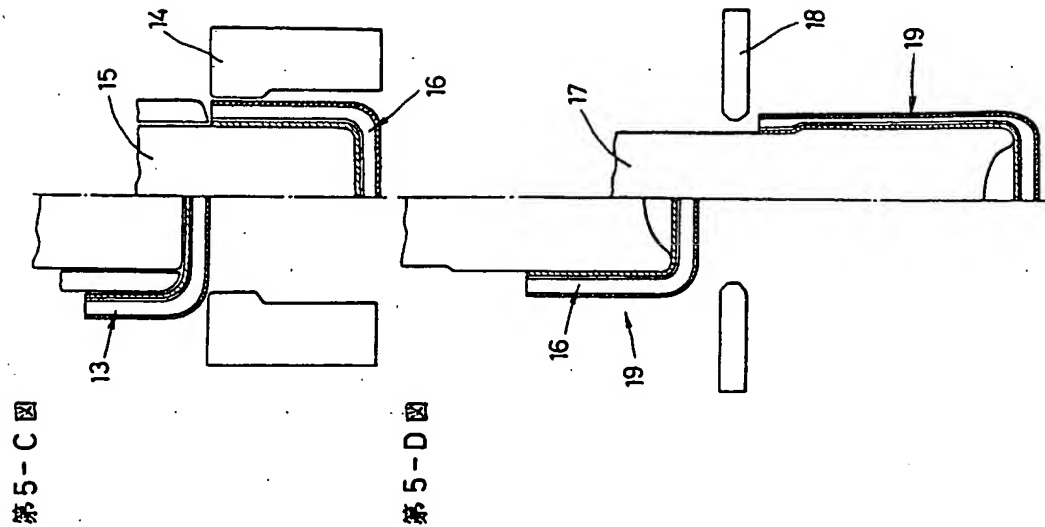


第 4-C' 図



第 4-B' 図





手続補正書(自発)

平成2年2月5日

特許庁長官 吉田文毅殿

1. 事件の表示

平成1年特許願第291238号

2. 発明の名称

絞りしごき罐

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

名称 (376) 東洋製罐株式会社

4. 代理人 〒105

住所 東京都港区愛宕1丁目6番7号

愛宕山弁護士ビル

氏名 (6718) 弁護士 鈴木 郁 男

電話 (436) 3527

5. 補正命令の日付

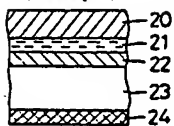
なし

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明

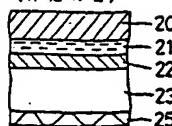
第6-A図

(本発明1)



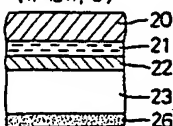
第6-B図

(本発明2)



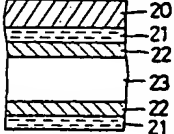
第6-C図

(本発明3)



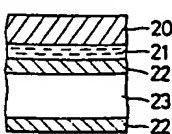
第6-D図

(比較1)



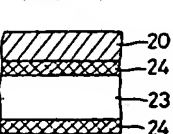
第6-E図

(比較2)



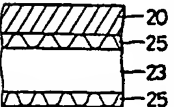
第6-F図

(比較3)



第6-G図

(比較4)



第6-H図

(比較5)



手続補正書 (方式)

平成 2 年 4 月 25 日

特許庁長官 吉田文毅 殿

1. 事件の表示

平成1年特許願第291238号

2. 発明の名称

絞りしごき機

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

名称 (376) 東洋製鋼株式会社

4. 代理人 〒105

住所 東京都港区愛宕1丁目6番7号

愛宕山井護士ビル

氏名 (6718) 弁理士 鈴木 郁 男

電話 (436) 3527



5. 補正命令の日付

平成 2 年 3 月 27 日 (発送日)



6. 補正の対象

代理権を証明する書面、明細書の図面の簡単な説明及び図面

7. 補正の内容

(1) 明細書第14頁第5乃至11行に、

「樹脂層中のカルボニル基の濃度は、………」

……の吸水率等が大きくなるため好ましくない。」

とあるのを削除する。

(2) 全第28頁第3乃至4行に、

「……3種の鋼板を用いて、実施例1と同様

……」

とあるのを、

『……3種の鋼板を用いる以外は、実施例1と

同様……』

と訂正する。

7. 補正の内容

I. 代理権を証明する書面

別紙の通り訂正する。

尚、上記書面は変更を要しないので原出願のものを採用する。

II. 図面の簡単な説明

(1) 明細書第34頁第6乃至13行の記載を次の通り訂正する。

『第4-A図及び第4-a図は加工前のポリエチレンテレフタレート被覆鋼板の断面図、

第4-B図及び第4-b図は夫々第4-A図及び第4-a図の被覆鋼板を圧延処理したものの断面図、

第4-C図及び第4-c図は夫々第4-A図及び第4-a図の被覆鋼板を縦鋼に絞りしごき加工したものの断面図、』

(2) 全第35頁9行に、

「9' は一軸或いは一軸一面配向層」

とあるのを、

『9a は一軸或いは一軸一面配向層』

と訂正する。

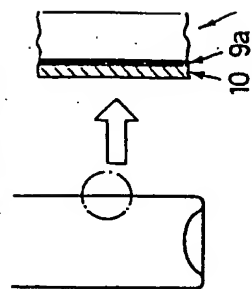
III. 図面

(1) 第4図を別紙の通り訂正する。

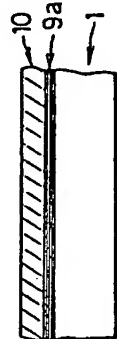
第 4-A 図



第 4-C 図



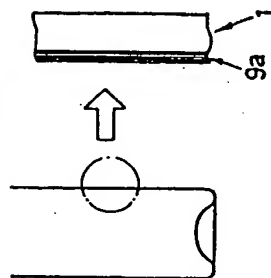
第 4-B 図



第 4-d 図



第 4-c 図



第 4-b 図



DOCUMENT 4/9
DOCUMENT NUMBER
@: unavailable

JAPANESE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-032835
(43)Date of publication of application : 13.02.1991

1. JP,02-070335,A(1990)
2. JP,02-092426,A(1990)
3. JP,08-168837,A(1996)
4. JP,03-032835,A(1991)
5. JP,07-171645,A(1995)
6. JP,63-125152,A(1988)
7. JP,2003-136168,A
8. JP,08-192840,A(1996)
9. JP,2000-109068,A

(51)Int.Cl. B32B 15/08
B21D 22/20
B21D 22/28
B29C 63/34
B32B 15/08
C23C 2/02
C23C 2/08
C23C 28/00
C25D 5/26

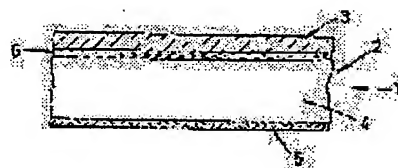
(21)Application number : 01- 291238 (71)Applicant : TOYO SEIKAN KAISHA LTD
(22)Date of filing : 10.11.1989 (72)Inventor : OKAMURA TAKAAKI
IMAZU KATSUHIRO
KOBAYASHI SEISHICHI

(54) DRAWN SQUEEZED CAN

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance the close adhesiveness of a resin film, corrosion resistance and appearance characteristics by providing a coating layer of a thermoplastic polyester resin and an inorg. oxide layer to an inner surface while providing a ductile metal plating layer to an outer surface and constituting the plating layer of one or more kind of a specific amount of a tin layer and a nickel or aluminum layer and reducing the thickness of the whole so as to reach a specific total squeezing ratio.

CONSTITUTION: A coating layer 3 of a thermoplastic polyester resin and an inorg. oxide layer 6 formed as close adhesion undercoating under said coating layer 3 by chromic acid treatment, phosphoric acid treatment, chromic acid/ phosphoric acid treatment or electrolytic chromic acid treatment are provided to the innermost surface of a steel plate 2 and a ductile metal plating layer 5 is provided to the outer surface thereof and the plating layer consists of either one of or both of a tin layer of 0.7-15g/m² and a nickel or aluminum layer of 1.8-20g/m² in a state before squeezing and the thickness of the whole is reduced so that a total squeezing ratio R₁ defined by formula (t₀ is the thickness of the coated steel plate of a can bottom part and t₁ is the thickness of the coated steel plate of a can side wall) becomes 30-85%.



$$R_1 = \frac{t_0 - t_1}{t_0} \times 100$$

BACK NEXT

MENU SEARCH

HELP